

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122628

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl. C01G 53/00
C01G 49/00
C01G 51/00
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 11-305998 (71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1999 (72)Inventor : FUKAI KIYOSHI
YANAGIDA KUNIO
YANO SEIICHI

**(54) LITHIUM-MANGANESE MULTI-COMPONENT OXIDE PARTICULATE COMPOSITION,
METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME AND SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-manganese multi-component oxide particulate composition which has a high energy density and high charging capacity and has an excellent cycle characteristic when used as a positive electrode active material for lithium ion secondary batteries and a method for manufacturing the same.

SOLUTION: The lithium-manganese multi-component oxide particulate composition which consists of the multi-component oxide expressed by the general formula, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_a$ (where, M denotes at least one element selected from the group consisting of Cr and Al; N denotes at least one element selected from the group consisting of B, Mg, Si, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, Ce, Pr, Nd, Hf, Ta and Pb; (x), (y), (z) and (a) are respectively the numbers satisfying $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$ and $1.8 \leq a \leq 2.3$) and the multi-component oxide of which the crystal system is a tetragonal crystal or consists of a mixture composed of the multi-component oxide of which the crystal system is the tetragonal crystal and the multi-component oxide of which the crystal system is a rhombic crystal and in which the intensity ratio R defined by I (rhombic crystal)/I (tetragonal type) in X-ray diffraction is in a range of 0 to 0.3 is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.09.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent useful as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, and the rechargeable lithium-ion battery which comes to use this lithium manganese multiple oxide particle-like constituent as positive active material further about that manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] As positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, the lithium cobalt multiple oxide (LiCoO_2) which has the geometric capacity of 274 mAh/g is used conventionally. However, since a manufacturing cost is high and the resource is restricted from the place which uses cobalt as a raw material, a lithium cobalt multiple oxide has anxiety also in respect of supply. Then, 4V class LiMn_2O_4 which has Spinel structure as a lithium manganese multiple oxide which is abundant in resource and moreover uses cheap manganese as a raw material. It is proposed as positive active material. However, this multiple oxide has the fault that geometric capacity is as low as 148 mAh/g, and the charge-and-discharge cycle engine performance is inferior.

[0003] $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ of ***** which has geometric capacity [being comparable as a cobalt acid lithium (285 mAh/g)] under such a situation A prismatic crystal or monoclinic system LiMnO_2 . It comes to be observed as alternate material of a cobalt acid lithium, and is expected as a positive-electrode ingredient of a rechargeable lithium-ion battery.

[0004] LiMO_2 (M shows transition metals.) which is single phase is indicated by JP,4-181660,A, JP,9-245787,A, JP,9-259927,A, JP,9-306547,A, JP,10-125307,A, JP,10-308218,A, etc. $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ which has tetragonal structure. It is indicated by JP,5-295516,A, JP,8-277118,A, JP,11-195417,A, etc. Moreover, $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ which has tetragonal structure LiMnO_2 which has prismatic crystal structure. The lithium manganese multiple oxide which consists of mixture is already indicated by JP,6-338320,A.

[0005] The lithium manganese multiple oxide constituent which permuted some manganese atoms, other elements, i.e., permutation element, is also already known. For example, LiMnO_2 which has prismatic crystal structure. The multiple oxide which permuted some manganese atoms by other elements is $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ which is indicated by JP,2-220358,A, JP,10-27626,A, etc. and has tetragonal structure. The multiple oxide which permuted some manganese atoms by the permutation element is indicated by JP,10-302766,A.

[0006] It sets to the rechargeable lithium-ion battery which used such a lithium manganese multiple oxide for positive active material, and is LiMn_2O_4 of the conventional spinel mold. If compared with the included manganese system positive active material, although the improvement is made, in capacity or a cycle property, an improvement and low-cost-izing of the further property are called for strongly.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When it is made in order to solve the problem in the lithium manganese multiple oxide as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery mentioned

above, and it uses as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, this invention has a high energy consistency, and charge-and-discharge capacity is high and it aims at moreover offering the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent which is excellent in a cycle property, and its manufacture approach.

[0008] Furthermore, this invention aims at offering the highly efficient and cheap rechargeable lithium-ion battery which comes to use such a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent as positive active material.

[0009]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, it is a general formula (I).

$\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y-z} \text{M}_y \text{N}_z \text{O}_a$ (M shows among a formula at least one sort of elements chosen from the group which consists of Cr and aluminum) N B, Mg, Si, Sc, Ti, V, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, Ce, Pr, Nd, at least one sort of elements chosen from the group which consists of Hf, Ta, and Pb are shown, and x, and y, z and a are numbers which fill $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, and $1.8 \leq a \leq 2.3$, respectively. [whether it consists of a multiple oxide whose crystal system it is the multiple oxide expressed and is a tetragonal mold, and] Or it consists of mixture of the multiple oxide whose crystal system is a tetragonal mold, and the multiple oxide whose crystal system is a prismatic crystal, and the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent which has the intensity ratio R defined by $I(\text{prismatic crystal})/I(\text{tetragonal mold})$ in an X diffraction in the range of 0-0.3 is offered.

[0010] Furthermore, according to this invention, the manufacture approach of the above-mentioned lithium manganese multiple oxide particle-like constituent which consists of the 1st process which mixes a lithium compound, a trivalent manganese compound and the compound of Element M, and the compound (the compound of two or more elements may be a solid-solution compound among the compounds of these three elements.) of Element N, and obtains mixture, and the 2nd process which calcinates the above-mentioned mixture under an inert gas ambient atmosphere is offered.

[0011]

[Embodiment of the Invention] The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention is a general formula (I).

$\text{Li}_x \text{Mn}_{1-y-z} \text{M}_y \text{N}_z \text{O}_a$ (M shows among a formula at least one sort of elements chosen from the group which consists of Cr and aluminum) N B, Mg, Si, Sc, Ti, V, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, Ce, Pr, Nd, at least one sort of elements chosen from the group which consists of Hf, Ta, and Pb are shown, and x, and y, z and a are numbers which fill $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 0.2$, and $1.8 \leq a \leq 2.3$, respectively. [whether it consists of a multiple oxide whose crystal system it is the multiple oxide expressed and is a tetragonal mold, and] Or it consists of mixture of the multiple oxide whose crystal system is a tetragonal mold, and the multiple oxide whose crystal system is a prismatic crystal, and the intensity ratio R defined by $I(\text{prismatic crystal})/I(\text{tetragonal mold})$ in an X diffraction is in the range of 0-0.3.

[0012] The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention "[whether a crystal system consists of a multiple oxide which is a tetragonal mold, and] That or it consists of mixture of the multiple oxide whose crystal system is a tetragonal mold, and the multiple oxide whose crystal system is a prismatic crystal" Li_2 of the tetragonal structure where the X diffraction chart of the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent was registered into JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) card No.38-0299 Mn_2O_4 LiMnO_2 which it consists of a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent which has the same peak pattern, or is the lithium manganese multiple oxide of this and prismatic crystal structure It means consisting of mixture.

[0013] The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention furthermore, saying "the intensity ratio R defined by $I(\text{prismatic crystal})/I(\text{tetragonal mold})$ in an X diffraction is in the range of 0-0.3" It sets to an X diffraction and is the diffraction reinforcement (it is hereafter called I (tetragonal mold).) of the diffraction peak of the field (101) of a tetragonal mold. Diffraction reinforcement of the diffraction peak of the field (010) of the prismatic crystal to receive (it is hereafter called I (prismatic crystal).) It means that Ratio R (namely, $R = I(\text{prismatic crystal})/I(\text{tetragonal mold})$) is in the range of 0-0.3.

[0014] Monoclinic system LiMnO_2 which has the layer structure. If it attaches since adoption is not carried out to current and a JCPDS card, from an X diffraction pattern to direct although a crystal phase cannot be identified -- however, M. -- Tabuchi et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 145, and L49 etc. -- according to the reference Monoclinic system LiMnO_2 . The peak pattern is shown and this is tetragonal $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. It is the almost same peak pattern. Then, in this invention, that X diffraction pattern uses the same crystal system as a "tetragonal mold" for convenience with the X diffraction pattern of adoption JCPDS card No. 38-0299, and the above-mentioned monoclinic system is also contained in this "tetragonal mold."

[0015] As mentioned above, an intensity ratio R is defined by I (prismatic crystal)/ I (tetragonal mold), and the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention has this intensity ratio R in the range of 0-0.3. The ratio of the prismatic crystal in the mixture of the multiple oxide whose crystal system is a tetragonal mold, and the multiple oxide whose crystal system is a prismatic crystal becomes high, and, as for the rechargeable lithium-ion battery using such a constituent as positive active material, a cycle property and charge-and-discharge capacity tend to worsen, so that an intensity ratio R is large. When an intensity ratio R exceeds 0.3, the rechargeable lithium-ion battery obtained stops and having sufficient cycle property practical. According to this invention, the range of an intensity ratio R is 0-0.2 preferably.

[0016] In the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention, the element which permutes some manganese atoms is called permutation element, and according to this invention, the 1st permutation element M . It is at least one sort chosen from the group which consists of Cr and aluminum. The 2nd permutation element N . It is at least one sort chosen from the group which consists of B, Mg, Si, Sc, Ti, V, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Sn, Sb, Ce, Pr, Nd, Hf, Ta, and Pb.

[0017] The permutation element M of the above 1st is an element which controls said intensity ratio R , and in order to mainly obtain the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent of a tetragonal mold according to this invention, it is an indispensable element. The reason is LiMnO_2 although it is not necessarily clear. In a crystal, when the permutation element M occupies a part of location which a manganese atom occupies, it originates in the difference of the magnitude of an ionic radius, and a tetragonal mold stable in energy is expected to occupy a main crystal system and for an unstable prismatic crystal to occupy the remainder.

[0018] According to this invention, the range of the amount y of permutations of the 1st permutation element M (mol) being in the range of $0 < y \leq 0.2$ among one mol of manganese atoms in a lithium manganese multiple oxide is $0.03 \leq y \leq 0.1$ desirable especially preferably. When the amount y of permutations of the 1st permutation element M is too small, said intensity ratio R tends to become large, therefore the cycle property and charge-and-discharge capacity of a rechargeable lithium-ion battery which come to use a constituent as positive active material worsen. On the other hand, when the amount y of permutations of the 1st permutation element M is too large, as for the rechargeable lithium-ion battery which uses such a multiple oxide as positive active material, discharge capacity falls.

[0019] The above-mentioned cycle property and capacity are improvable by the permutation element M of the above 1st permuting some manganese atoms of a lithium manganese multiple oxide, and improving the cycle property and capacity of a rechargeable lithium-ion battery which are obtained according to this invention further by permuting some manganese atoms [a part of] with the 2nd permutation element N . Therefore, like the 1st permutation element M , it contributes to stabilization of the crystal structure of the lithium manganese multiple oxide obtained, and the 2nd permutation element N is expected to contribute to an improvement of a property.

[0020] According to this invention, as for the amount z of permutations of the 2nd permutation element N (mol), it is desirable that it is in the range of $0 \leq z \leq 0.2$ among one mol of manganese atoms in a lithium manganese multiple oxide, and it is desirable that it is in the range of $0.01 \leq z \leq 0.1$ especially. When the amount z of permutations of the 2nd permutation element N is too large, the charge-and-discharge capacity of the rechargeable lithium-ion battery obtained falls.

[0021] Naturally in said general formula (I), that in which it separates from stoichiometry although x is 1

for a stoichiometry top may also exist. In the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention, x can be suitably used as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery at least, even if there are more lithiums which can take the range of $0.8 \leq x \leq 1.2$ than stoichiometry.

[0022] On the other hand, in said general formula (I), a is x mentioned above, and the value of z and the value which becomes settled with the valence of the 2nd permutation element N , and the minimum value and maximum are determined as follows. That is, when the valences of the $x = 0.8$ and 2nd permutation element N are 2 and $z = 0.2$, the minimum value is taken in $a = 1.8$, and when the valences of the $x = 1.2$ and 2nd permutation element N are 5 and $z = 0.2$, maximum is taken in $a = 2.3$.

[0023] Next, as for the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention, it is desirable that specific surface area is in the range of $0.1\text{--}6.0\text{m}^2/\text{g}$, and especially its thing in the range of $0.1\text{--}2.0\text{m}^2/\text{g}$ is desirable. In this invention, specific surface area points out the value calculated with the BET one point method for BET method here using an automatic surface area measuring device (Yuasa Ionics make monosorb MS-15).

[0024] When the specific surface area of a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent is smaller than $0.1\text{m}^2/\text{g}$ and it uses as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, there is a possibility that a lot of [quickly] quantity of electricity cannot be taken out. On the other hand, since the elution volume of the manganese to the electrolytic solution in a rechargeable lithium-ion battery becomes large when specific surface area exceeds $6.0\text{m}^2/\text{g}$, there is a possibility that the problem of a fall (cycle nature) of charge-and-discharge capacity may arise.

[0025] Moreover, as for the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention, it is desirable that it is in the range whose tap density is $1.4\text{--}2.4\text{g/cc}$. Here, in this invention, after tap density extracts 10g of fine particles to the measuring cylinder of 50mL capacity and drops it 50 times perpendicularly from height of 50mm on a level and flat hard-rubber plate, it measures volume [after tapping] V (cc) here, and points out the value of $10/V$ at that time (g/cc).

[0026] The amount of positive active material occupied to the volume of a rechargeable lithium-ion battery increases, and there is an advantage that charge-and-discharge capacity per volume is made mostly, so that the tap density of a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent is large. However, when it is going to make only tap density high, there is a possibility that insertion of the lithium ion to positive active material and the reactivity of desorption may fall victim. Especially, as for tap density, according to this invention, it is desirable that it is in the range of $1.6\text{--}2.2\text{g/cc}$.

[0027] Furthermore, it is desirable that the particle shape is spherical while the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention has the particle diameter of the aggregated particle by SEM (scanning electron microscope photograph) observation in the range which is $2\text{--}50$ micrometers. In this invention, the particle diameter of one particle points out the average of a major axis and a minor axis, and mean particle diameter is the average of the particle diameter of 200 particles of the arbitration of a SEM image.

[0028] When the particle diameter of a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent is smaller than 2 micrometers, and it leads to the fall of tap density and uses as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, the fill per volume decreases and charge-and-discharge capacity becomes low. On the contrary, when particle diameter exceeds 50 micrometers, such a particle has a possibility of penetrating and short-circuiting the separator between the forward negative electrodes which consist of high polymer films, such as polypropylene. Especially, according to this invention, the particle diameter of a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent has the desirable range of $2\text{--}50$ micrometers, and it is most desirable that it is in the range of $2\text{--}30$ micrometers especially.

[0029] Moreover, in this invention, not to be a real ball "-like" as the configuration of a particle-like constituent is "spherical", and what is necessary is just "spherical" in general.

[0030] The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention which was mentioned above As the 1st process, they are a lithium compound, a trivalent manganese compound and the compound of Element M, and the compound (the compound of two or more elements may be a solid-solution compound among the compounds of these manganese and three elements of M and N.) of Element N. It can mix, mixture can be obtained and the lithium manganese multiple oxide particle-like

constituent which calcinates this mixture under an inert gas ambient atmosphere, and is subsequently expressed with said formula (I) as the 2nd process can be obtained. In this invention, the reaction which obtains a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this baking is hereafter called lithiation reaction.

[0031] According to this invention, in the 1st process, a lithium compound, a trivalent manganese compound and the compound of Element M, and the compound (the compound of two or more elements may be a solid-solution compound among the compounds of these three elements.) of Element N are mixed, and mixture is obtained. According to this invention, namely, as a trivalent manganese compound, the compound of Element M, and a compound of Element N Each compound may be used and the solid solution of a trivalent manganese compound and the compound of Element M and the compound of Element N may be used. The solid solution of a trivalent manganese compound and the compound of Element N and the compound of Element M may be used. The solid solution of the compound of Element M and the compound of Element N and a trivalent manganese compound may be used, and the solid solution containing trivalent manganese compounds, the compounds of Element M, and all the compounds of Element N may be used.

[0032] In the 1st process of the above, if the lithium manganese multiple oxide constituent finally made into the purpose is given as a lithium compound, especially, it will not be limited and inorganic lithium salt, such as organic-acid lithiums, such as an acetic-acid lithium and an oxalic acid lithium, and a lithium hydroxide, a lithium carbonate, a lithium nitrate, will be used. However, as a lithium compound, a lithium hydroxide, a lithium carbonate, or a lithium nitrate is preferably used from viewpoints, such as a price and operability, especially.

[0033] Moreover, in the 1st process, if the lithium manganese multiple oxide constituent finally made into the purpose is given as a trivalent manganese compound, it will not be limited and a manganese dioxide (especially electrolytic manganese dioxide), a manganese sesquioxide, oxy-manganese hydroxide, etc. will be used especially. however, a price and acquisition are easy especially -- etc. -- a manganese sesquioxide or oxy-manganese hydroxide is preferably used from a viewpoint.

[0034] The above-mentioned manganese sesquioxide can be obtained by heating manganese compounds, such as a manganese dioxide, manganese carbonate, and a manganese sulfate, at the temperature of about 600 degrees C - 900 degrees C among atmospheric air or under an oxidizing atmosphere as already known well. A commercial manganese sesquioxide can also be used.

[0035] Generally, although the above-mentioned oxy-manganese hydroxide is expressed with MnOOH , it is Mn_2O_3 and H_2O correctly. That is, although manganese sesquioxide (Mn_2O_3) semantics is carried out, in this invention, the water molecule for which oxy-manganese hydroxide generally has water of one molecule and which a manganese sesquioxide has may be better than one molecule at least, and there may be than one molecule. [more]

[0036] The above-mentioned oxy-manganese hydroxide can already be obtained by various approaches as known. For example, after alkali neutralizes the compound which has divalent manganese, such as manganese nitrate, a manganese chloride, and a manganese sulfate, it can obtain by oxidizing with oxidizers, such as air, oxygen, and a hydrogen peroxide. Moreover, for example, after carbonating the water solution of the above-mentioned divalent manganese compound, alkali treatment can be carried out and it can obtain also by oxidizing at the end. Commercial oxy-manganese hydroxide can also be used.

[0037] In manufacture of the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention, if the lithium manganese multiple oxide constituent which finally also makes the compound of said elements M and N the purpose is given, especially, it will not be limited and a proper thing will be used. Therefore, chrome oxide, chromium hydroxide, a chromium nitrate, a chromium sulfate, chromium acetate, an aluminum hydroxide, an aluminium nitrate, an aluminum sulfate, aluminium acetate, etc. can be mentioned as an example of the compound of said element M.

[0038] As an example of the compound of said element N, moreover, for example, a boric acid, a magnesium hydroxide, A magnesium carbonate, a magnesium chloride, magnesium acetate, a silicon dioxide, A silicic acid, scandium oxide, a titanium dioxide, hydroxylation titanium, vanadium pentoxide,

Ammonium metavanadate, an iron hydroxide, iron nitrate, an iron sulfate, ferric chloride, Cobalt hydroxide, a cobalt nitrate, cobalt sulfate, a cobalt chloride, nickel hydroxide, Nickel nitrate, a nickel sulfate, a copper nitrate, a copper sulfate, zinc nitrate, a zinc sulfate, An oxidization gallium, an oxidization yttrium, a nitric-acid yttrium, a zirconium dioxide, Zirconium nitrate, niobium oxide, chlorination niobium, molybdenum oxide, ruthenium chloride, Oxides, such as the tin oxide, tin chloride, an antimony chloride, cerium oxide, a cerium nitrate, a nitric-acid praseodymium, a neodymium chloride, a chlorination hafnium, a tantalum chloride, a lead sulfate, lead acetate, and a lead chloride, a hydroxide, mineral salt, and organic salt can be mentioned.

[0039] As mentioned above, according to this invention, in the 1st process, a lithium compound, a trivalent manganese compound and the compound of Element M, and the compound (the compound of two or more elements may be a solid-solution compound among the compounds of these three elements.) of Element N are mixed, and mixture is obtained.

[0040] Therefore, as the 1st mode, a lithium compound, a manganese compound, the compound of Element M, and the compound of Element N may be prepared separately, respectively, and you may mix. After mixing a trivalent manganese compound and the compound of Element M as the 2nd mode, it may consider as the solid solution with means, such as baking, and this may be mixed with a lithium compound and the compound of Element N. After mixing a trivalent manganese compound and the compound of Element N as the 3rd mode, it may consider as the solid solution with means, such as baking, and this may be mixed with a lithium compound and the compound of Element M. As the 4th mode, after mixing the compound of Element M, and the compound of Element N, it may consider as the solid solution with means, such as baking, and this may be mixed with a lithium compound and a trivalent manganese compound. After mixing a trivalent manganese compound, the compound of Element M, and the compound of Element N as the 5th mode, it may consider as the solid solution with means, such as baking, and this may be mixed with a lithium compound.

[0041] according to this invention -- such various voice -- inside [like] -- the 5th voice -- after following like and mixing a trivalent manganese compound, the compound of Element M, and the compound of Element N, it is desirable to calcinate under atmospheric air, to consider as solid-solution oxide, to mix this with a lithium compound, and to obtain mixture. According to this mode, the uniform solid-solution oxide of a trivalent manganese atom, Element M, and Element N can be obtained. as such a solid-solution oxide -- for example, $2(\text{Mn}^{1-y-z} \text{M}_y \text{N}_z) \text{O}_b$ etc. -- it can illustrate. It is the value which becomes settled with the valence of z and Element N here so that b may make a solid-solution oxide neutrality electrically.

[0042] The approach of obtaining the solid-solution oxide of such a trivalent manganese atom and Element M, and Element N Although not limited especially, mix the water solution of the compounds (for example, a nitrate, acetate, a hydroxide, etc.) of Element M, and the compounds (for example, a nitrate, acetate, a hydroxide, etc.) of Element N with manganese carbonate, and, for example, stirring Evaporation to dryness can be carried out, the compound of the above-mentioned element M and the compound of Element N can be made to be able to put on the front face of the particle of manganese carbonate, and it can obtain by calcinating this in atmospheric air.

[0043] Moreover, after mixing the particle of manganese carbonate, the compound of Element M, and the compound of Element N and making the compound of these elements put on the front face of the particle of manganese carbonate as an option, it calcinates at an elevated temperature, and the particle which advanced sintering too much can be made and this can be continuously obtained also by calcinating again under an oxidizing atmosphere.

[0044] Thus, after performing the 1st process and obtaining mixture, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention can be obtained by calcinating this mixture under an inert gas ambient atmosphere, and performing a lithiation reaction as the 2nd process.

[0045] According to this invention, in the 2nd process, trivalent manganese calcinates the above-mentioned mixture under an inert gas ambient atmosphere so that the valence may not change with oxidation or reduction reactions. In the 2nd process, trivalent manganese cannot obtain the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention, if the valence changes with

oxidization or reduction reactions.

[0046] As the above-mentioned inert gas, although helium, nitrogen, an argon, etc. are used, nitrogen gas is preferably used from an economical viewpoint, for example. However, if the ambient atmosphere which does not make change of the valence of the above-mentioned trivalent manganese produce is formed, it can use with any inert gas.

[0047] In the 2nd process, the range of the burning temperature of mixture is 300 to 1000 degrees C, and the range of it is 470 to 900 degrees C preferably. A lithiation reaction becomes imperfect when burning temperature is lower than 300 degrees C. On the other hand, when burning temperature is higher than 1000 degrees C, and the primary particle of the multiple oxide particle-like constituent obtained grows too much and uses as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, it is difficult to obtain the cell which has the property which receipts and payments of the lithium to a positive electrode should become difficult, and should be satisfied.

[0048] In the 2nd process, the crystal phase of the optimum value of burning temperature and a product, i.e., a lithium manganese multiple oxide constituent, changes with the permutation element kinds to be used. For example, in not using a permutation element, the multiple oxide constituent of a prismatic crystal generates in the total-temperature range of 470 to 900 degrees C. When a chromium atom permutes some manganese atoms, only the multiple oxide constituent of a tetragonal mold generates, or a tetragonal mold and the multiple oxide constituent of a prismatic crystal generate, and the ratio of a tetragonal mold becomes higher, so that burning temperature is high. Compared with the case where the mixture of a tetragonal mold and the multiple oxide constituent of a prismatic crystal generated, the product of a prismatic crystal became a subject in this case, so that burning temperature was high, and a chromium atom permutes on the other hand when an aluminum atom permutes some manganese atoms, that change is remarkable.

[0049] The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent obtained by doing in this way is used for the rechargeable lithium-ion battery by this invention as positive active material.

[0050] An example of the rechargeable lithium-ion battery using nonaqueous electrolyte (organic electrolyte) is shown in drawing 1. A positive electrode 1 and a negative electrode 2 counter through the separator 3 into which nonaqueous electrolyte was infiltrated, and are held in the cell container 4. The above-mentioned positive electrode 1 is connected to the lead wire 6 for positive electrodes through the positive-electrode charge collector 5. Moreover, it connects with the lead wire 8 for negative electrodes through the negative-electrode charge collector 7, and the negative electrode 2 is constituted so that the chemical energy produced inside the cell can be taken out from the above-mentioned lead wire 6 and 8 to the exterior as electrical energy.

[0051] The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention blends and kneads an electric conduction agent, a binder, a bulking agent, etc. to this, and uses them as a mixture (paste), and it applies and sticks this to the positive-electrode charge collector which consists for example, of a stainless steel mesh by pressure, it carries out stoving to the bottom of reduced pressure, and let it be a positive electrode. however, the need -- responding -- the above -- pressing of the mixture is carried out to proper configurations, such as disc-like, and it heat-treats under a vacuum if needed, and is good also as a positive electrode.

[0052] In a rechargeable lithium-ion battery, the above-mentioned electric conduction agent will not be especially limited, if it is the electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change. Therefore, conductive polymer matter, such as a natural graphite, an artificial graphite, carbon black, KETCHIEN black, a carbon fiber, a metal powder, a metal fiber, and polyphenylene, etc. can be mentioned as an electric conduction agent. These may be used independently and may use two or more sorts together. although especially the loadings of an electric conduction agent are not limited -- usually -- the above -- in a mixture, it is 1 - 50% of the weight of the range, and is 2 - 30% of the weight of the range preferably.

[0053] The above-mentioned binder is not limited especially, either, for example, can mention starch, polyvinyl alcohol, carboxymethyl-cellulose, hydroxypropylcellulose, regenerated-cellulose, diacetyl cellulose, polyvinyl chloride, polyvinyl-pyrrolidone, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride,

polyethylene, polypropylene, and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM), sulfonation EPDM, a styrene butadiene rubber, polybutadiene, a fluororubber, polyethylene oxide, etc. These may also be used independently and two or more sorts may be used together. although the loadings of a binder are not limited especially, either -- usually -- the above -- in a mixture, 1 - 50% of the weight of the range is desirable, and 2 - 30% of the weight of the range is desirable especially.

[0054] The above-mentioned bulking agent is blended with a mixture if needed. As a bulking agent, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change in a rechargeable lithium-ion battery, it will not be limited especially but what is known conventionally will be used suitably. Therefore, polyolefin resin fiber, such as polypropylene resin and polyethylene resin, a glass fiber, a carbon fiber, etc. can be mentioned as such a bulking agent. although the loadings of a bulking agent are not what is limited especially, either -- usually -- the above -- in a mixture, it is 0 - 30% of the weight of the range.

[0055] In the rechargeable lithium-ion battery by this invention, although it is not especially limited as a negative-electrode ingredient if conventionally used for the rechargeable lithium-ion battery, a metal lithium, a lithium alloy, and the carbon material that emits [occlusion and] a lithium ion are used, for example.

[0056] A positive electrode and a negative electrode are usually formed on a charge collector. Especially as this charge collector, although not limited, stainless steel, its mesh, etc. are usually used.

[0057] Moreover, although nonaqueous electrolyte is known conventionally, as long as any are sufficient as it For example, ethylene carbonate (EC), propylene carbonate, Carbonate, such as dimethyl carbonate (DMC) and diethyl carbonate Sulfolanes, lactone, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, That in which dissociative lithium salt, such as lithium perchlorate (LiClO_4) and a hexa fluorophosphoric acid lithium (LiPF_6), was dissolved can be mentioned into organic solvents, such as ether, such as ethoxy methoxyethane. Although the porous film which consists of polyolefin resin, such as polyethylene and polypropylene, is used as a separator, for example, it is not limited to this.

[0058] The rechargeable lithium-ion battery by this invention can be used suitable for pocket electronic equipment, such as a notebook sized personal computer, a cellular phone, and a video movie, and also the application as large-sized cells, such as a dc-battery for mobile loading and home auxiliary power, is possible for it.

[0059]

[Example] Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples.

[0060] (Preparation of a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent)

109.20g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 1 manganese carbonate and 3.90g (aluminum/(Mn+aluminum) mole ratio = 0.05) of aluminum hydroxides were put into the beaker of 500mL capacity, water 250mL was added and stirred to this, it mixed to homogeneity, it was distributed, and the slurry was obtained. Stirring, this slurry was heated, evaporation to dryness of the moisture was carried out, and it was made to dry with an electric drying machine after that overnight. The obtained massive object was ground and the manganese carbonate particle which put the aluminum hydroxide on the front face was obtained. Next, the manganese carbonate which put the aluminum hydroxide on the front face was put into the crucible made from an alumina in this way, among atmospheric air and after calcinating at 1150 degrees C for 4 hours, it cooled and ground, and further, it calcinated at 800 degrees C under the oxygen ambient atmosphere for 10 hours, and the manganic acid ghost powder which dissolved aluminum 5 mol % was obtained. It was in agreement with the peak pattern of manganese sesquioxide Mn_2O_3 (JCPDS card No.41-1442) as a result of the X diffraction.

[0061] Next, the 7.75g of the above-mentioned aluminum dissolution manganese sesquioxides and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{aluminum})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates were put into the mortar, and it mixed to homogeneity. The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.95}\text{aluminum}_{0.05}\text{O}_2$) which put this into the crucible made from an alumina, calcinated at 500 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted five-mol% of manganese with aluminum was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0062] 109.20g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 2 manganese carbonate, and 11.46g (Cr/(Mn+Cr) mole ratio = 0.05) of chromium acetate -- using -- an example 1 -- the same -- carrying out -- chromium -- five-mol % -- the manganese sesquioxide which dissolved was obtained. After putting 7.88g of this chromium dissolution manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/(Mn+Cr) mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent (LiMn_{0.95}Cr_{0.05}O₂) which calcinated at 500 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted five-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0063] 111.50g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 3 manganese carbonate, and 6.87g (Cr/(Mn+Cr) mole ratio = 0.03) of chromium acetate -- using -- an example 1 -- the same -- carrying out -- chromium -- three-mol % -- the manganese sesquioxide which dissolved was obtained. After putting 7.89g of this chromium dissolution manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/(Mn+Cr) mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent (LiMn_{0.97}Cr_{0.03}O₂) which calcinated at 650 degrees C under the argon gas ambient atmosphere for 15 hours, and permuted three-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0064] 109.20g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 4 manganese carbonate, and 11.46g (Cr/(Mn+Cr) mole ratio = 0.05) of chromium acetate -- using -- an example 1 -- the same -- carrying out -- chromium -- five-mol % -- the manganese sesquioxide which dissolved was obtained. After putting 7.88g of this chromium dissolution manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/(Mn+Cr) mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent (LiMn_{0.95}Cr_{0.05}O₂) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted five-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0065] Thus, the scanning electron microscope photograph of the obtained lithium manganese multiple oxide particle-like constituent is shown in drawing 2, and an X diffraction chart is shown in drawing 3.

[0066] 103.46g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 5 manganese carbonate, and 22.92g (Cr/(Mn+Cr) mole ratio = 0.10) of chromium acetate -- using -- an example 1 -- the same -- carrying out -- chromium -- ten-mol % -- the manganese sesquioxide which dissolved was obtained. After putting 7.86g of this chromium dissolution manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/(Mn+Cr) mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent (LiMn_{0.90}Cr_{0.10}O₂) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted ten-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0067] 91.96g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 6 manganese carbonate, and 45.83g (Cr/(Mn+Cr) mole ratio = 0.20) of chromium acetate -- using -- an example 1 -- the same -- carrying out -- chromium -- 20-mol % -- the manganese sesquioxide which dissolved was obtained. After putting 7.84g of this chromium dissolution manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/(Mn+Cr) mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent (LiMn_{0.80}Cr_{0.20}O₂) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted 20-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0068] 50g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 7 manganese carbonate was put into the crucible made from an alumina, among atmospheric air and after calcinating for 4 hours and cooling at 1150 degrees C, the obtained massive object was ground, further, it calcinated at 800 degrees C under the oxygen ambient atmosphere for 10 hours, and manganese sesquioxide powder was obtained.

This 30.00g of manganese sesquioxides and 4.58g of chromium acetate, and 14.78g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$, $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})=1.00$) of lithium carbonates were put into the 300mL capacity beaker, water 150mL was added and stirred to this, it mixed to homogeneity, it was distributed, and the slurry was obtained.

[0069] Stirring, this slurry was heated, evaporation to dryness of the moisture was carried out, and it was made to dry with an electric drying machine after that overnight. The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$) which ground the obtained massive object with the mortar, put into the crucible made from an alumina, calcinated at 800 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted five-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0070] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % and three mol % of iron was obtained like the example 1 using 20.0g of 105.75g [of example 8 manganese carbonate] (globular shape, particle size of 10 micrometers), and chromium-nitrate 9 hydrates, and 12.12g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.03$) of iron nitrate 9 hydrates. After putting this chromium and 7.88g of iron dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted three-mol% of manganese with iron was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0071] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % and ten mol % of iron was obtained like the example 1 using 20.01g of 97.71g [of example 9 manganese carbonate] (globular shape, particle size of 10 micrometers), and chromium-nitrate 9 hydrates, and 40.40g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.10$) of iron nitrate 9 hydrates. After putting this chromium and 7.89g of iron dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted ten-mol% of manganese with iron was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0072] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % and 20 mol % of iron was obtained like the example 1 using 20.01g of 86.21g [of example 10 manganese carbonate] (globular shape, particle size of 10 micrometers), and chromium-nitrate 9 hydrates, and 80.80g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.20$) of iron nitrate 9 hydrates. After putting this chromium and 7.90g of iron dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.75}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted 20-mol% of manganese with iron was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0073] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % and cobalt 3 mol % was obtained like the example 1 using 8.43g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})=0.05$, $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})=0.03$) of 105.75g [of example 11 manganese carbonate] (globular shape, particle size of 10 micrometers), 11.46g [of chromium acetate], and cobalt sulfate 7 hydrates. After putting this chromium and 7.89g of cobalt dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted three-mol% of manganese with cobalt was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0074] Thus, the X diffraction chart of the obtained multiple oxide particle-like constituent is shown in

drawing 3 .

[0075] 105.75g (a globular shape, particle size of 25 micrometers) of example 12 manganese carbonate, 11.46g of chromium acetate, and 3.51g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{V})$ mole-ratio = 0.05, $\text{V}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{V})$ mole ratio = 0.03) of ammonium metavanadate were put into the beaker of 500mL capacity, water 250mL was added and stirred to this, it mixed to homogeneity, it was distributed, and the slurry was obtained. Stirring, this slurry was heated, evaporation to dryness of the moisture was carried out, and it was made to dry with an electric drying machine after that overnight. The obtained massive object was ground and the manganese carbonate particle which put chromium acetate and ammonium metavanadate on the front face was obtained. Next, the manganese carbonate which put chromium acetate and ammonium metavanadate on the front face was put into the crucible made from an alumina in this way, among atmospheric air and after calcinating at 1075 degrees C for 4 hours, it cooled and ground, and further, it calcinated at 800 degrees C under the oxygen ambient atmosphere for 10 hours, and the manganese sesquioxide powder which dissolved chromium 5 mol % and vanadium 3 mol % was obtained.

[0076] After putting this chromium and 7.87g of vanadium dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{V}_{0.03}\text{O}_{2.03}$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted three-mol% of manganese by vanadium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0077] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % and three mol % of copper was obtained like the example 1 using 20.01g of 105.75g [of example 13 manganese carbonate] (globular shape, particle size of 5 micrometers), and chromium-nitrate 9 hydrates, and 7.49g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})$ = 0.05, $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})$ = 0.03) of copper-sulfate 5 hydrates. After putting this chromium and 7.91g of copper dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{1.985}$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted three-mol% of manganese with copper was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0078] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % and cerium 3 mol % was obtained like the example 1 using 20.01g of 79.98g [of example 14 electrolytic manganese dioxide] (shape of flake, particle size of 30 micrometers), and chromium-nitrate 9 hydrates, and 13.03g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})$ = 0.05, $\text{Ce}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})$ = 0.03) of cerium-nitrate 6 hydrates. After putting this chromium and 8.13g of cerium dissolution manganese sesquioxides, and 6.90g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})$ mole ratio = 1.00) of lithium nitrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_{2.015}$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted three-mol% of manganese with the cerium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0079] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % and aluminum 3 mol % was obtained like the example 1 using 11.25g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{aluminum})$ = 0.05, $\text{aluminum}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{aluminum})$ = 0.03) of 105.75g [of example 15 manganese carbonate] (globular shape, particle size of 10 micrometers), 20.01g [of chromium nitrates], and aluminium nitrate 9 hydrates. After putting this chromium and 7.80g of aluminum dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{aluminum})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{aluminum}_{0.03}\text{O}_2$) which calcinated at 500 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, permuted five-mol% of manganese with chromium, and permuted three-mol% of manganese with aluminum was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0080] example 16 manganese carbonate (a globular shape --) The particle size of 102.31g of 10 micrometers, 20.01g of chromium nitrates, 12.12g of iron nitrate 6 hydrates, 8.43g () of cobalt sulfate 7 hydrates [$\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.05$ $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.03$,] [$\text{Co}/\text{Fe} = (\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})$ The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol %, three mol % of iron, and cobalt 3 mol % was obtained like the example 1 using 0.03. This chromium, iron and 7.89g of cobalt dissolution manganese sesquioxides, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates are put into a mortar. After mixing to homogeneity, calcinate at 500 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and chromium permutes five-mol% of manganese. The lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$) which permuted three-mol% of manganese with iron, and permuted three-mol% of manganese with cobalt was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0081] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % was obtained like the example 1 using 109.20g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 17 manganese carbonate, and 11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$) of chromium acetate. After putting 7.88g of this chromium dissolution manganese sesquioxide, and 4.41g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ mole ratio = 1.05) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2.025}$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted five-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0082] The manganese sesquioxide which dissolved chromium 5 mol % was obtained like the example 1 using 109.20g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example 18 manganese carbonate, and 11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$) of chromium acetate. After putting 7.88g of this chromium dissolution manganese sesquioxide, and 3.99g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ mole ratio = 0.95) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{1.975}$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted five-mol% of manganese with chromium was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0083] 114.95g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example of comparison 1 manganese carbonate was put into the crucible made from an alumina, among atmospheric air and after calcinating for 4 hours and cooling at 1150 degrees C, the obtained massive object was ground, further, it calcinated at 800 degrees C under the oxygen ambient atmosphere for 10 hours, and manganese sesquioxide powder was obtained. After putting 7.89g of this manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/Mn mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, it calcinated at 500 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent (LiMnO_2) was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0084] 114.95g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example of comparison 2 manganese carbonate -- the crucible made from an alumina -- putting in -- the inside of atmospheric air, and 1150degree-Cdegree C -- after calcinating for 4 hours and cooling, the massive object was ground, further, it calcinated at 800 degrees C under the oxygen ambient atmosphere for 10 hours, and manganese sesquioxide powder was obtained. After putting 7.89g of this manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/Mn mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, it calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent (LiMnO_2) was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved. Thus, the X diffraction chart of the obtained particle-like constituent is shown in drawing 3.

[0085] The manganese sesquioxide which dissolved cobalt 3 mol % was obtained like the example 1 using 8.43g ($\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Co})$ mole ratio = 0.03) of 111.50g [of example of comparison 3 manganese

carbonate] (globular shape, particle size of 10 micrometers), and cobalt sulfate 7 hydrates. After putting 7.91g of this cobalt dissolution manganese sesquioxide, and 4.20g (Li/(Mn+Co) mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted three-mol% of manganese with cobalt was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0086] The manganese sesquioxide which dissolved three mol % of iron was obtained like the example 1 using 111.50g (a globular shape, particle size of 10 micrometers) of example of comparison 4 manganese carbonate, and 12.12g ($\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ mole ratio = 0.03) of iron nitrate 9 hydrates. After putting 7.90g of this iron dissolution manganese sesquioxide, and 4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ mole ratio = 1.00) of lithium-hydroxide monohydrates into the mortar and mixing to homogeneity, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent ($\text{LiMn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$) which calcinated at 650 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 15 hours, and permuted three-mol% of manganese by Fe was obtained. The sample mill ground this product for about 20 seconds, and condensation of aggregated particles was solved.

[0087] (Evaluation of the crystal phase of a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent, an intensity ratio R, tap density, specific surface area, and a SEM mean diameter) About each of the lithium manganese multiple oxide obtained in the above-mentioned examples 1-18 and the examples 1-4 of a comparison, the amount of permutations, lithium stoichiometry, and burning temperature of the manganese by the permutation element kind and it in a multiple oxide are shown in Table 1. Moreover, the crystal phase according to an X diffraction about each of the lithium manganese multiple oxide obtained in the above-mentioned examples 1-18 and the examples 1-4 of a comparison, an intensity ratio R (I (prismatic crystal)/ I (tetragonal mold), tap density, specific surface area, and SEM mean particle diameter are shown in Table 2.)

[0088] The crystal phase was identified using powder X-ray diffractometer (RAD[by Rigaku Corp.] 2C, target CuK α). Intensity ratio R (in the X diffraction, it asked for I (prismatic crystal)/ I (tetragonal mold) from the ratio of the reinforcement of the field (101) of $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (JCPDS card No.38-0299) of the reinforcement / tetragonal mold of the field (010) of LiMnO_2 (JCPDS card No.35-0749) of a prismatic crystal.)

[0089]

[Table 1]

	M元素	置換量 (%)	N元素	置換量 (%)	L i 量論比	焼成温度 (℃)
実施例 1	A l	5	—	—	1.00	500
実施例 2	C r	5	—	—	1.00	500
実施例 3	C r	3	—	—	1.00	650
実施例 4	C r	5	—	—	1.00	650
実施例 5	C r	10	—	—	1.00	650
実施例 6	C r	20	—	—	1.00	650
実施例 7	C r	5	—	—	1.00	800
実施例 8	C r	5	F e	3	1.00	650
実施例 9	C r	5	F e	10	1.00	650
実施例 10	C r	5	F e	20	1.00	650
実施例 11	C r	5	C o	3	1.00	650
実施例 12	C r	5	V	3	1.00	650
実施例 13	C r	5	C u	3	1.00	650
実施例 14	C r	5	C e	3	1.00	650
実施例 15	C r	5	—	—	1.00	500
実施例 16	A l	3				
	C r	5	F e	3	1.00	650
			C o	3		
実施例 17	C r	5	—	—	1.05	650
実施例 18	C r	5	—	—	0.95	650
比較例 1	—	—	—	—	1.00	500
比較例 2	—	—	—	—	1.00	650
比較例 3	—	—	C o	3	1.00	650
比較例 4	—	—	F e	3	1.00	650

[0090]

[Table 2]

	X R D 結晶相	強度比 R	タップ密度 (g/cc)	比表面積 (m ² /g)	S E M 粒径 (μ m)
実施例 1	正方晶型+斜方晶	18/100	1.76	0.24	12.5
実施例 2	正方晶型+斜方晶	7/100	2.05	0.40	13.3
実施例 3	正方晶型+斜方晶	21/100	1.84	0.43	13.1
実施例 4	正方晶型+斜方晶	6/100	2.01	0.30	13.7
実施例 5	正方晶型+斜方晶	5/100	1.87	0.39	13.3
実施例 6	正方晶型+斜方晶	2/100	1.93	0.36	13.5
実施例 7	正方晶型	0/100	2.11	0.34	12.8
実施例 8	正方晶型	0/100	1.82	0.38	12.6
実施例 9	正方晶型+斜方晶	2/100	1.79	0.34	12.9
実施例 10	正方晶型	0/100	1.75	0.48	12.9
実施例 11	正方晶型+斜方晶	2/100	1.83	0.30	12.6
実施例 12	正方晶型	0/100	2.00	0.31	29.9
実施例 13	正方晶型	0/100	1.62	0.51	7.6
実施例 14	正方晶型	0/100	1.81	0.48	35.7
実施例 15	正方晶型+斜方晶	2/100	1.82	0.31	12.8
実施例 16	正方晶型	0/100	1.80	0.38	13.0
実施例 17	正方晶型	0/100	1.89	0.76	12.4
実施例 18	正方晶型+斜方晶	11/100	1.92	0.30	12.9
比較例 1	斜方晶	100/0	1.79	0.69	11.8
比較例 2	斜方晶	100/0	1.85	0.87	12.2
比較例 3	斜方晶+正方晶型	100/3	1.76	0.62	12.5
比較例 4	斜方晶	100/0	1.73	0.41	12.5

[0091] (Preparation of a rechargeable lithium-ion battery and evaluation of the property)

Using each of the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent obtained in the example 19 above-mentioned examples 4 and 11 and the example 2 of a comparison as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, the rechargeable lithium-ion battery for a trial was prepared, and the cell property was evaluated.

[0092] The rechargeable lithium-ion battery for a trial was prepared as follows. That is, polytetrafluoroethylene (binder) was mixed with each active material and acetylene black (electric conduction agent) to homogeneity with the mortar. With a pressurization press, this was made into the diameter of 16mm mold omission, carried out the vacuum drying to it, and it considered as the positive electrode. A positive electrode, a separator (polypropylene film production, trade name Celgard) and the lithium foil of negative-electrode material, and the liquid that dissolved the lithium perchlorate (LiClO₄) of 1 M concentration in EC/DMC (1:1) as electrolytic solutions were enclosed with the sealing pressurization mold cel, and the cell for charge and discharge tests was prepared.

[0093] Thus, the charge and discharge test was performed about each prepared cell. Current density 0.2 mA/cm² and cut-off voltage set charge-and-discharge conditions to upper limit 4.3V- minimum 2.0V.

[0094] The initial discharge capacity of a cell is shown in drawing 4. As for the cell which used the multiple oxide by the example 4 (chromium permutation) and the example 11 (chromium and cobalt permutation) as positive active material, the initial discharge capacity is improved sharply.

[0095] Transition of the discharge capacity accompanying a charge-and-discharge cycle is shown in drawing 5. According to the cell using the particle-like constituent obtained in said example 4 and example 11 as positive active material, a high discharge capacity which hardly changes to initial

capacity in 30 cycles is held.

[0096] Thus, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention has the property which was excellent as positive active material for rechargeable lithium-ion batteries.

[0097]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent by this invention is expressed with said general formula (I), consists of a multiple oxide whose crystal system is a tetragonal mold, or consists of mixture of the multiple oxide whose crystal system is a tetragonal mold, and the multiple oxide whose crystal system is a prismatic crystal, and the intensity ratio R defined by I (prismatic crystal)/ I (tetragonal mold) in an X diffraction is in the range of 0-0.3. In this way, when it uses as positive active material of a rechargeable lithium-ion battery, such a lithium manganese multiple oxide particle-like constituent has a high energy consistency, and its charge-and-discharge capacity is high, and, moreover, it can give the lithium manganese multiple oxide particle-like constituent which is excellent in a cycle property.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-122628

(P2001-122628A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)		
C 0 1 G	53/00	C 0 1 G	53/00	A	4 G 0 0 2
	49/00		49/00	A	4 G 0 4 8
	51/00		51/00	A	5 H 0 0 3
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	4/02	C	5 H 0 1 4
	4/58		4/58		5 H 0 2 9
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁) 最終頁に続く					

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-305998

(22) 出願日 平成11年10月27日 (1999. 10. 27)

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西1丁1番23号

(72) 発明者 深井 清志

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(72) 発明者 柳田 玖二雄

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内

(74) 代理人 100079120

弁理士 牧野 逸郎

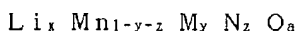
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法及び二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、高エネルギー密度を有し、充放電容量が高く、しかも、サイクル特性にすぐれるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】本発明によれば、一般式 (1)

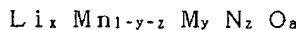


(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 及び $1.8 \leq a \leq 2.3$ を満たす数である。)で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度

比Rが0~0.3の範囲にあるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)



(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ0.8 ≤ x ≤ 1.2、0 < y ≤ 0.2、0 ≤ z ≤ 0.2及び1.8 ≤ a ≤ 2.3を満たす数である。)で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI(斜方晶)/I(正方晶型)にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にあることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項2】NがV、Fe、Co及びNiよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素である請求項1に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項3】比表面積が0.1~6.0m²/gである請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項4】タップ密度が1.4~2.4g/ccである請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項5】SEM観察による二次粒子の粒子径が2~50μmの範囲にあり、その粒子の形状が球状である請求項1又は2に記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物。

【請求項6】リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物(これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。)を混合して混合物を得る第1工程と、上記混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成する第2工程とからなることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法。

【請求項7】リチウム化合物が水酸化リチウム、炭酸リチウム及び硝酸リチウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

【請求項8】3価のマンガン化合物が三酸化マンガン又はオキシ水酸化マンガンである請求項6に記載の製造方法。

【請求項9】固溶体化合物が酸化物である請求項6に記載の製造方法。

【請求項10】リチウム化合物が水酸化リチウム、炭酸リチウム及び硝酸リチウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、3価のマンガン化合物が三酸化マ

ンガン又はオキシ水酸化マンガンであり、固溶体化合物が酸化物である請求項6から8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項11】不活性ガスが窒素ガスである請求項6に記載の製造方法。

【請求項12】正極と負極と電解質を備えたリチウムイオン二次電池において、正極活物質として請求項1~5のいずれかに記載のリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を用いてなるリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として有用なリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法に関し、更に、このリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池の正極活物質として、従来より、274mAh/gの理論容量を有するリチウムコバルト複合酸化物(LiCoO₂)が用いられている。しかし、リチウムコバルト複合酸化物は、コバルトを原料とするところから、製造コストが高く、また、資源が限られているので、供給面でも不安がある。そこで、資源的に豊富で、しかも、低廉なマンガン为原料とするリチウムマンガン複合酸化物として、スピネル構造を有する4V級のLiMn₂O₄が正極活物質として提案されている。しかし、この複合酸化物は、理論容量が148mAh/gと低く、また、充放電サイクル性能が劣るという欠点がある。

【0003】このような事情の下、コバルト酸リチウムと同程度(285mAh/g)の理論容量を有する正方晶のLi₂Mn₂O₄と斜方晶又は単斜晶のLiMnO₂がコバルト酸リチウムの代替材料として注目されるに至り、リチウムイオン二次電池の正極材料として期待されている。

【0004】単相であるLiMO₂(Mは遷移金属を示す。)は、例えば、特開平4-181660号公報、特開平9-245787号公報、特開平9-259927号公報、特開平9-306547号公報、特開平10-125307号公報、特開平10-308218号公報等に記載されている。正方晶構造を有するLi₂Mn₂O₄は、特開平5-295516号公報、特開平8-277118号公報、特開平11-195417号公報等に開示されている。また、正方晶構造を有するLi₂Mn₂O₄と斜方晶構造を有するLiMnO₂との混合物からなるリチウムマンガン複合酸化物は、例えば、特開平6-338320号公報に既に記載されている。

【0005】マンガン原子の一部を他の元素、即ち、置換元素で置換したリチウムマンガン複合酸化物組成物も、既に、知られている。例えば、斜方晶構造を有する

LiMnO_2 のマンガン原子の一部を他の元素で置換した複合酸化物は、例えば、特開平2-220358号公報、特開平10-27626号公報等に記載されており、また、正方晶構造を有する $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ のマンガン原子の一部を置換元素で置換した複合酸化物は、例えば、特開平10-302766号公報に記載されている。

【0006】このようなリチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池においては、従来のスピネル型の LiMn_2O_4 を含むマンガン系正極活物質に比べれば、容量やサイクル特性において、改善がなされているが、しかし、更なる特性の改善や低コスト化が強く求められている。

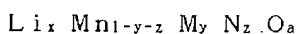
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン二次電池の正極活物質としてのリチウムマンガン複合酸化物における上述した問題を解決するためになされたものであって、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、高エネルギー密度を有し、充放電容量が高く、しかも、サイクル特性にすぐれるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物とその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】更に、本発明は、そのようなリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いてなる高性能で安価なリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、一般式 (I)



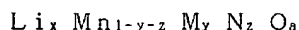
(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 及び $1.8 \leq a \leq 2.3$ を満たす数である。) で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にあるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が提供される。

【0010】更に、本発明によれば、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物 (これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。) を混合して混合物を得る第1工程と、上記混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成する第2工程とからなる上記リチウムマ

ンガン複合酸化物粒子状組成物の製造方法が提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、一般式 (I)



(式中、MはCr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、NはB、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、x、y、z及びaはそれぞれ $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.2$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$ 及び $1.8 \leq a \leq 2.3$ を満たす数である。) で表わされる複合酸化物であって、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にある。

【0012】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が「晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなる」とは、そのリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物のX線回折チャートがJCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) カードNo. 38-0299に登録された正方晶構造の $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ と同一のピークパターンを有するリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物からなるか、又はこれと斜方晶構造のリチウムマンガン複合酸化物である LiMnO_2 との混合物からなることを意味する。

【0013】更に、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物が「X線回折におけるI (斜方晶) / I (正方晶型) にて定義される強度比Rが0~0.3の範囲にある」とは、X線回折において、正方晶型の (101) 面の回折ピークの回折強度 (以下、I (正方晶型) という。) に対する斜方晶の (010) 面の回折ピークの回折強度 (以下、I (斜方晶) という。) の比R (即ち、 $R = I (\text{斜方晶}) / I (\text{正方晶型})$) が0~0.3の範囲にあることを意味する。

【0014】層状構造を有する単斜晶 LiMnO_2 については、現在、JCPDSカードに記載されていないので、X線回折パターンから直接、結晶相の同定を行なうことができないが、しかし、例えば、M. Tabuchi et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 145, L49等の文献によると、単斜晶 LiMnO_2 のピークパターンが示されており、これは正方晶 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ とほぼ同一のピークパターンである。そこで、本発明においては、そのX線回折パターンがJCPDSカードNo. 38-0299に記載のX線回折パターンと同じである晶系を便宜

上、「正方晶型」とし、上記単斜晶もこの「正方晶型」に含まれる。

【0015】上述したように、強度比Rは、 $I(\text{斜方晶})/I(\text{正方晶型})$ にて定義され、本発明によるリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物は、この強度比Rが0~0.3の範囲にある。強度比Rが大きいほど、晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物における斜方晶の比率が高くなり、このような組成物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池は、サイクル特性と充放電容量が悪くなる傾向がある。そして、強度比Rが0.3を越えると、得られるリチウムイオン二次電池が実用的に十分なサイクル特性をもたなくなる。本発明によれば、強度比Rは、好ましくは、0~0.2の範囲である。

【0016】本発明によるリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物において、マンガ原子の一部を置換する元素を置換元素といい、本発明によれば、第1の置換元素Mは、Cr及びAlよりなる群から選ばれる少なくとも1種であり、第2の置換元素Nは、B、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる群から選ばれる少なくとも1種である。

【0017】上記第1の置換元素Mは、前記強度比Rを制御する元素であり、本発明に従って、主として正方晶型のリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物を得るために必須の元素である。その理由は、必ずしも明らかではないが、 LiMnO_2 結晶において、マンガ原子が占有する位置の一部を置換元素Mが占めることによって、イオン半径の大きさの差に由来して、エネルギー的に安定な正方晶型が主たる晶系を占め、残りを不安定な斜方晶が占めるとみられる。

【0018】本発明によれば、第1の置換元素Mの置換量 y (モル) は、リチウムマンガ複合酸化物中のマンガ原子1モルのうち、 $0 < y \leq 0.2$ の範囲にあることが好ましく、特に好ましくは、 $0.03 \leq y \leq 0.1$ の範囲である。第1の置換元素Mの置換量 y が小さすぎるときは、前記強度比Rが大きくなりやすく、従って、組成物を正極活物質として用いてなるリチウムイオン二次電池のサイクル特性と充放電容量が悪くなる。他方、第1の置換元素Mの置換量 y が大きすぎるときは、そのような複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池は、放電容量が低下する。

【0019】本発明によれば、リチウムマンガ複合酸化物のマンガ原子の一部を上記第1の置換元素Mによって置換して、得られるリチウムイオン二次電池のサイクル特性と容量を改善し、第2の置換元素Nによって、更に、マンガ原子の一部を一部、置換することによって、上記サイクル特性と容量を一層、改善することができる。従って、第2の置換元素Nもまた、第1の置換元

素Mと同様に、得られるリチウムマンガ複合酸化物の結晶構造の安定化に寄与して、特性の改善に貢献するものとみられる。

【0020】本発明によれば、第2の置換元素Nの置換量 z (モル) は、リチウムマンガ複合酸化物中のマンガ原子1モルのうち、 $0 \leq z \leq 0.2$ の範囲にあることが好ましく、特に、 $0.01 \leq z \leq 0.1$ の範囲にあることが好ましい。第2の置換元素Nの置換量 z が大きすぎる場合は、得られるリチウムイオン二次電池の充放電容量が低下する。

【0021】前記一般式(1)において、 x は、化学量論上は1であるが、量論を外れるものも当然存在し得る。本発明によるリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物においては、 x は、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ の範囲を取ることができる、リチウムが量論より多くても少なくとも、リチウムイオン二次電池の正極活物質として好適に用いることができる。

【0022】他方、前記一般式(1)において、 a は、上述した x 、 z の値と第2の置換元素Nの価数によって定まる値であり、その最小値と最大値は次のようにして決定される。即ち、 $x=0.8$ 、第2の置換元素Nの価数が2、 $z=0.2$ のとき、 $a=1.8$ にて最小値をとり、 $x=1.2$ 、第2の置換元素Nの価数が5、 $z=0.2$ のとき、 $a=2.3$ にて最大値をとる。

【0023】次に、本発明によるリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物は、比表面積が $0.1 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.1 \sim 2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲にあることが特に好ましい。ここに、本発明において、比表面積とは、自動表面積測定装置(ユアサイオニクス社製 monosorb MS-15)を用いて、BET一点法にて求めた値を指す。

【0024】リチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物の比表面積が $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さいときは、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、急速に多量の電気量を取り出すことができないおそれがある。他方、比表面積が $6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えるときは、リチウムイオン二次電池中の電解液へのマンガンの溶出量が大きくなるので、充放電容量の低下(サイクル性)の問題が生じるおそれがある。

【0025】また、本発明によるリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物は、タップ密度が $1.4 \sim 2.4 \text{ g/cc}$ の範囲にあることが好ましい。ここに、本発明において、タップ密度とは、50 mL容量のメスシリンダーに粉体を10 g採取し、水平且つ平坦な硬質ゴム板上に50 mmの高さから垂直に50回落下させた後、タッピング後の容積 $V(\text{cc})$ を測定し、そのときの $10/V(\text{g/cc})$ の値を指す。

【0026】リチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物のタップ密度が大きいほど、リチウムイオン二次電池の容積に占める正極活物質量が増え、容積当りの充放電容

量が多くできるという利点がある。しかし、タップ密度のみを高くしようとすると、正極活物質へのリチウムイオンの挿入、脱離の反応性が犠牲となるおそれがある。特に、本発明によれば、タップ密度は、 $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cc}$ の範囲にあることが好ましい。

【0027】更に、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、SEM（走査型電子顕微鏡写真）観察による二次粒子の粒子径が $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあると共に、その粒子形状が球状であることが好ましい。本発明において、一つの粒子の粒子径とは長径と短径の平均値を指し、平均粒子径はSEM像の任意の粒子200個の粒子径の平均値である。

【0028】リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の粒子径が $2 \mu\text{m}$ よりも小さいときは、タップ密度の低下につながり、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、容積当りの充填量が減少し、充放電容量が低くなる。反対に、粒子径が $50 \mu\text{m}$ を越えるときは、そのような粒子は、ポリプロピレン等の高分子フィルムからなる正負極間のセパレータを貫通して、短絡させるおそれがある。特に、本発明によれば、リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の粒子径は、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、なかでも、 $2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが最も好ましい。

【0029】また、本発明において、粒子状組成物の形状が「球状」であるとは「真球状」である必要はなく、概ね「球状」であればよい。

【0030】上述したような本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、第1工程として、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物（これらマンガンとMとNの3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。）を混合して混合物を得、次いで、第2工程として、この混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成して、前記式（I）で表わされるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得ることができる。本発明においては、この焼成によってリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得る反応を、以下、リチウム化反応という。

【0031】本発明によれば、第1工程において、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物（これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。）を混合して混合物を得る。即ち、本発明によれば、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物として、それぞれの化合物を用いてもよく、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物との固溶体と元素Nの化合物を用いてもよく、3価のマンガン化合物と元素Nの化合物との固溶体と元素Mの化合物を用いてもよく、元素Mの化合物と元素Nの化合物の固溶体と3価のマンガン化合物とを用いてもよく、3価のマンガン化合物

物と元素Mの化合物と元素Nの化合物のすべてを含む固溶体を用いてもよい。

【0032】上記第1工程において、リチウム化合物としては、最終的に目的とするリチウムマンガン複合酸化物組成物を与えるものであれば、特に、限定されるものではなく、例えば、酢酸リチウム、シュウ酸リチウム等の有機酸リチウムや、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等の無機リチウム塩が用いられる。しかし、なかでも、価格、操作性等の観点から、リチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム又は硝酸リチウムが好ましく用いられる。

【0033】また、第1工程において、3価のマンガン化合物としては、最終的に目的とするリチウムマンガン複合酸化物組成物を与えるものであれば、特に、限定されるものではなく、例えば、二酸化マンガン（特に、電解二酸化マンガン）、三酸化マンガン、オキシ水酸化マンガン等が用いられる。しかし、なかでも、価格や入手が容易である等の観点から、三酸化マンガン又はオキシ水酸化マンガンが好ましく用いられる。

【0034】上記三酸化マンガンは、既に、よく知られているように、二酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン等のマンガン化合物を大気中又は酸性雰囲気下、約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ の温度で加熱することによって得ることができる。市販の三酸化マンガンをを用いることもできる。

【0035】上記オキシ水酸化マンガンは、一般には、 MnOOH で表わされるが、正確には、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。即ち、オキシ水酸化マンガンは、一般に、1分子の水を有する三酸化マンガン（ Mn_2O_3 ）意味するが、しかし、本発明において、三酸化マンガンが有する水分子は1分子より少なくてもよく、また、1分子より多くてもよい。

【0036】上記オキシ水酸化マンガンは、既に、知られているように、種々の方法にて得ることができる。例えば、硝酸マンガン、塩化マンガン、硫酸マンガン等の2価のマンガンを有する化合物をアルカリで中和した後、空気、酸素、過酸化水素等の酸化剤で酸化することにより得ることができる。また、例えば、上記2価のマンガン化合物の水溶液を炭酸化した後、アルカリ処理し、最後に、酸化処理することによっても得ることができる。市販のオキシ水酸化マンガンをを用いることもできる。

【0037】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の製造において、前記元素MやNの化合物も、最終的に目的とするリチウムマンガン複合酸化物組成物を与えるものであれば、特に、限定されるものではなく、適宜のものが用いられる。従って、前記元素Mの化合物の具体例として、例えば、酸化クロム、水酸化クロム、硝酸クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢

酸アルミニウム等を挙げることができる。

【0038】また、前記元素Nの化合物の具体例として、例えば、ホウ酸、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、二酸化ケイ素、ケイ酸、酸化スカンジウム、二酸化チタン、水酸化チタン、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、水酸化鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、塩化鉄、水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、水酸化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸銅、硫酸銅、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酸化ガリウム、酸化イットリウム、硝酸イットリウム、酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酸化ニオブ、塩化ニオブ、酸化モリブデン、塩化ルテニウム、酸化スズ、塩化スズ、塩化アンチモン、酸化セリウム、硝酸セリウム、硝酸プラセオジム、塩化ネオジム、塩化ハフニウム、塩化タンタル、硫酸鉛、酢酸鉛、塩化鉛等の酸化物、水酸化物、無機塩、有機塩を挙げることができる。

【0039】前述したように、本発明によれば、第1工程において、リチウム化合物と、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物（これら3つの元素の化合物のうち、2つ以上の元素の化合物が固溶体化合物であってもよい。）を混合して混合物を得る。

【0040】従って、第1の態様として、リチウム化合物、マンガン化合物、元素Mの化合物及び元素Nの化合物をそれぞれ別個に用意し、混合してもよい。第2の態様として、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物とを混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と元素Nの化合物と混合してもよい。第3の態様として、3価のマンガン化合物と元素Nの化合物とを混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と元素Mの化合物と混合してもよい。第4の態様として、元素Mの化合物と元素Nの化合物とを混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と3価のマンガン化合物と混合してもよい。第5の態様として、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物を混合した後、焼成等の手段により固溶体とし、これをリチウム化合物と混合してもよい。

【0041】本発明によれば、このような種々の態様のなかでも、第5の態様に従って、3価のマンガン化合物と元素Mの化合物と元素Nの化合物を混合した後、大気下に焼成して、固溶体酸化物とし、これをリチウム化合物と混合して、混合物を得ることが好ましい。この態様によれば、3価のマンガン原子と元素Mと元素Nとの均一な固溶体酸化物を得ることができる。このような固溶体酸化物として、例えば、 $(Mn_{1-y-z}M_yN_z)_2O_6$ 等を例示することができる。ここに、bは、固溶体酸化物を電気的に中性にするように、z及び元素Nの価数によって定まる値である。

【0042】このような3価のマンガン原子と元素Mと

元素Nとの固溶体酸化物を得る方法は、特に限定されるものではないが、例えば、元素Mの化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物等）と元素Nの化合物（例えば、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物等）の水溶液を炭酸マンガンを混合し、攪拌しながら、蒸発乾固して、炭酸マンガンの粒子の表面に上記元素Mの化合物と元素Nの化合物を被着させ、これを大気中で焼成することによって得ることができる。

【0043】また、別の方法として、例えば、炭酸マンガンの粒子と元素Mの化合物と元素Nの化合物とを混合して、炭酸マンガンの粒子の表面にこれら元素の化合物を被着させた後、高温で焼成して、焼結を過度に進めた粒子を作り、続けて、これを酸性雰囲気下で再度、焼成することによっても得ることができる。

【0044】このようにして、第1工程を行なって、混合物を得た後、第2工程として、この混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成して、リチウム化反応を行なうことによって、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得ることができる。

【0045】本発明によれば、第2工程において、3価のマンガンが酸化又は還元反応によってその価数が変化しないように、上記混合物を不活性ガス雰囲気下で焼成する。第2工程において、3価のマンガンが酸化又は還元反応によってその価数が変化すれば、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を得ることができない。

【0046】上記不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、窒素、アルゴン等が用いられるが、経済的観点から窒素ガスが好ましく用いられる。しかし、上記3価のマンガンの価数の変化を生ぜしめない雰囲気を形成するものであれば、どのような不活性ガスでも用いることができる。

【0047】第2工程において、混合物の焼成温度は、300℃から1000℃の範囲であり、好ましくは、470℃から900℃の範囲である。焼成温度が300℃よりも低いときは、リチウム化反応が不完全となる。一方、焼成温度が1000℃よりも高いときは、得られる複合酸化物粒子状組成物の一次粒子が過度に成長して、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、正極へのリチウムの出入りが困難となって、満足すべき特性を有する電池を得ることが困難である。

【0048】第2工程において、焼成温度の最適値と生成物、即ち、リチウムマンガン複合酸化物組成物の結晶相は、用いる置換元素種によって変化する。例えば、置換元素を用いない場合には、470℃から900℃の全温度範囲において斜方晶の複合酸化物組成物が生成する。マンガン原子の一部をクロム原子で置換した場合には、正方晶型の複合酸化物組成物のみが生成するか、又は正方晶型と斜方晶の複合酸化物組成物が生成し、焼成温度が高いほど、正方晶型の比率がより高くなる。一

方、マンガン原子の一部をアルミニウム原子で置換した場合には、正方晶型と斜方晶の複合酸化物組成物の混合物が生成し、この場合には、焼成温度が高いほど、斜方晶の生成物が主体になり、クロム原子で置換した場合と比べて、その変化は顕著である。

【0049】本発明によるリチウムイオン二次電池は、このようにして得られるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物を正極活物質として用いるものである。

【0050】非水電解質（有機電解質）を用いるリチウムイオン二次電池の一例を図1に示す。正極1と負極2は、非水電解液を含浸させたセパレータ3を介して対向して電池容器4内に収容されており、上記正極1は正極集電体5を介して正極用リード線6に接続されており、また、負極2は負極集電体7を介して負極用リード線8に接続されて、電池内部で生じた化学エネルギーを上記リード線6及び8から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るように構成されている。

【0051】本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、これに導電剤、結着剤、充填剤等を配合し、混練して合剤（ペースト）とし、これを、例えば、ステンレスメッシュからなる正極集電体に塗布、圧着し、減圧下に加熱乾燥して、正極とする。しかし、必要に応じて、上記合剤を円板状等、適宜の形状に加圧成形し、必要に応じて、真空中に熱処理して、正極としてもよい。

【0052】上記導電剤は、リチウムイオン二次電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば、特に限定されない。従って、導電剤として、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維、ポリフェニレン等の導電性高分子物質等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、また、2種以上を併用してもよい。導電剤の配合量は、特に限定されないが、通常、上記合剤において、1～50重量%の範囲であり、好ましくは、2～30重量%の範囲である。

【0053】上記結着剤も、特に限定されず、例えば、デンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。これらも単独で用いてもよく、また、2種以上併用してもよい。結着剤の配合量も、特に限定されないが、通常、上記合剤において、1～50重量%の範囲が好ましく、特に、2～30重量%の範囲が好ましい。

【0054】上記充填剤は、必要に応じて、合剤に配合

される。充填剤としては、リチウムイオン二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば、特に限定されず、従来より知られているものが適宜に用いられる。従って、このような充填剤として、例えば、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等のポリオレフィン樹脂繊維、ガラス繊維、炭素繊維等を挙げることができる。充填剤の配合量も、特に、限定されるものではないが、通常、上記合剤において、0～30重量%の範囲である。

【0055】本発明によるリチウムイオン二次電池において、負極材料としては、従来、リチウムイオン二次電池に用いられているものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素材料が用いられる。

【0056】正極及び負極は、通常、集電体上に形成される。この集電体としては、特に、限定されるものではないが、通常、ステンレス鋼やそのメッシュ等が用いられる。

【0057】また、非水電解液も、従来より知られているものであれば、いずれでもよいが、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート等のようなカーボネート類、スルホラン類、ラクトン類、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等のようなエーテル類等の有機溶媒中に過塩素酸リチウム（ LiClO_4 ）やヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）等の解離性リチウム塩類を溶解させたものを挙げることができる。セパレータとしては、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のようなポリオレフィン樹脂からなる多孔性フィルム等が用いられるが、これに限定されるものではない。

【0058】本発明によるリチウムイオン二次電池は、例えば、ノート型パソコン、携帯電話、ビデオムービー等の携帯電子機器類に好適に用いることができるほか、移動体搭載用バッテリー、家庭用補助電源等の大型電池としての応用も可能である。

【0059】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0060】（リチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の調製）

実施例1

炭酸マンガン（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ）109.20gと水酸化アルミニウム3.90g（ $\text{Al}/(\text{Mn}+\text{Al})$ モル比=0.05）とを500mL容量のビーカーに入れ、これに水250mLを加えて攪拌し、均一に混合、分散させて、スラリーを得た。攪拌しながら、このスラリーを加熱して、水分を蒸発乾固させ、その後、電気乾燥機に

て一晚乾燥させた。得られた塊状物を粉碎して、表面に水酸化アルミニウムを被着した炭酸マンガンを得た。次に、このように、表面に水酸化アルミニウムを被着した炭酸マンガンをアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1150℃で4時間焼成した後、冷却し、粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、アルミニウム5モル%を固溶したマンガ酸化物粉を得た。X線回折の結果、三酸化マンガ Mn_2O_3 (JCPDSカードNo. 41-1442) のピークパターンに一致した。

【0061】次に、上記アルミニウム固溶三酸化マンガ7.75gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Al})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した。これをアルミナ製坩堝に入れ、酸素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をアルミニウムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0062】実施例2

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 109.20gと酢酸クロム11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=0.05) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを5モル%固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム固溶三酸化マンガ7.88gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=1.00) をを乳鉢に入れ、均一に混合した後、酸素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0063】実施例3

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 111.50gと酢酸クロム6.87g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=0.03) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを3モル%固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム固溶三酸化マンガ7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=1.00) とをを乳鉢に入れ、均一に混合した後、アルゴンガス雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの3モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0064】実施例4

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 109.20gと酢酸クロム11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=0.05) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを5モル%固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム固

溶三酸化マンガ7.88gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=1.00) とをを乳鉢に入れ、均一に混合した後、酸素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0065】このようにして得られたリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物の走査電子顕微鏡写真を図2に示し、X線回折チャートを図3に示す。

【0066】実施例5

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 103.46gと酢酸クロム22.92g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=0.10) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを10モル%固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム固溶三酸化マンガ7.86gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=1.00) とをを乳鉢に入れ、均一に混合した後、酸素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの10モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.90}\text{Cr}_{0.10}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0067】実施例6

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 91.96gと酢酸クロム45.83g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=0.20) とを用いて、実施例1と同様にして、クロムを20モル%固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム固溶三酸化マンガ7.84gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=1.00) とをを乳鉢に入れ、均一に混合した後、酸素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの20モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0068】実施例7

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 50gをアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1150℃で4時間焼成し、冷却した後、得られた塊状物を粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、三酸化マンガ粉を得た。この三酸化マンガ30.00gと酢酸クロム4.58gと炭酸リチウム14.78g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$, $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})=1.00$) とを300mL容量ビーカーに入れ、これに水150mLを加えて攪拌し、均一に混合、分散させて、スラリーを得た。

【0069】攪拌しながら、このスラリーを加熱し、水分を蒸発乾固させ、その後、電気乾燥機にて一晚乾燥さ

せた。得られた塊状物を乳鉢で粉碎し、アルミナ製坩堝に入れ、窒素雰囲気下、800℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0070】実施例8

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 105.75gと硝酸クロム九水和物20.0gと硝酸鉄九水和物12.12g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.03$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄3モル%を固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム及び鉄固溶三酸化マンガン7.88gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%を鉄で置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間 20 粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0071】実施例9

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 97.71gと硝酸クロム九水和物20.01gと硝酸鉄九水和物40.40g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.10$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄10モル%を固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム及び鉄固溶三酸化マンガン7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの10モル%を鉄で置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.85}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0072】実施例10

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 86.21gと硝酸クロム九水和物20.01gと硝酸鉄九水和物80.80g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})=0.20$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄20モル%を固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム及び鉄固溶三酸化マンガン7.90gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの20モル%を鉄で置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.75}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$) を得た。この生成物をサンプルミルで約2 50

0秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0073】実施例11

炭酸マンガ (球状、粒径10 μm) 105.75gと酢酸クロム11.46gと硫酸コバルト七水和物8.43g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})=0.05$, $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})=0.03$) とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%とコバルト3モル%を固溶した三酸化マンガンを得た。このクロム及びコバルト固溶三酸化マンガン7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Co})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をコバルトで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0074】このようにして得られた複合酸化物粒子状組成物のX線回折チャートを図3に示す。

【0075】実施例12

炭酸マンガ (球状、粒径25 μm) 105.75gと酢酸クロム11.46gとメタバナジン酸アンモニウム3.51g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{V})$ モル比=0.05, $\text{V}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{V})$ モル比=0.03) とを500mL容量のビーカーに入れ、これに水250mLを加えて攪拌し、均一に混合、分散させて、スラリーを得た。攪拌しながら、このスラリーを加熱して、水分を蒸発乾固させ、その後、電気乾燥機にて一晚乾燥させた。得られた塊状物を粉碎して、表面に酢酸クロムとメタバナジン酸アンモニウムとを被着した炭酸マンガ粒子を得た。次に、このように、表面に酢酸クロムとメタバナジン酸アンモニウムとを被着した炭酸マンガをアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1075℃で4時間焼成した後、冷却し、粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、クロム5モル%とバナジウム3モル%を固溶した三酸化マンガン粉を得た。

【0076】このクロム及びバナジウム固溶三酸化マンガン7.87gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe})$ モル比=1.00) とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をバナジウムで置換したリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{V}_{0.03}\text{O}_{2.03}$) を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0077】実施例13

炭酸マンガ (球状、粒径5 μm) 105.75gと硝酸クロム九水和物20.01gと硫酸銅五水和物7.49g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})=0.05$, $\text{Cu}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})=0.03$) とを用いて、実施例1と同様

にして、クロム5モル%と銅3モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム及び銅固溶三二酸化マンガン7.91gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Cu})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%を銅で置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Cu}_{0.03}\text{O}_{1.985}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0078】実施例14

電解二酸化マンガン(フレーク状、粒径30 μm)79.98gと硝酸クロム九水和物20.01gと硝酸セリウム六水和物13.03g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})=0.05$, $\text{Ce}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})=0.03$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%とセリウム3モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム及びセリウム固溶三二酸化マンガン8.13gと硝酸リチウム6.90g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Ce})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をセリウムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Ce}_{0.03}\text{O}_{2.015}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0079】実施例15

炭酸マンガ(球状、粒径10 μm)105.75gと硝酸クロム20.01gと硝酸アルミニウム九水和物11.25g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Al})=0.05$, $\text{Al}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Al})=0.03$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%とアルミニウム3モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム及びアルミニウム固溶三二酸化マンガン7.80gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Al})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%をアルミニウムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.92}\text{Cr}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0080】実施例16

炭酸マンガ(球状、粒径10 μm)102.31gと硝酸クロム20.01gと硝酸鉄六水和物12.12gと硫酸コバルト七水和物8.43g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.05$, $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.03$, $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})=0.03$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%と鉄3モル%とコバルト3モル%とを固溶した三二酸

化マンガを得た。このクロム、鉄及びコバルト固溶三二酸化マンガン7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Co})$ モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換し、マンガンの3モル%を鉄で置換し、マンガンの3モル%をコバルトで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{LiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.05}\text{Fe}_{0.03}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0081】実施例17

炭酸マンガ(球状、粒径10 μm)109.20gと酢酸クロム11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム固溶三二酸化マンガン7.88gと水酸化リチウム一水和物4.41g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=1.05)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{2.025}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0082】実施例18

炭酸マンガ(球状、粒径10 μm)109.20gと酢酸クロム11.46g ($\text{Cr}/(\text{Mn}+\text{Cr})=0.05$)とを用いて、実施例1と同様にして、クロム5モル%を固溶した三二酸化マンガンを得た。このクロム固溶三二酸化マンガン7.88gと水酸化リチウム一水和物3.99g ($\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr})$ モル比=0.95)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、650℃で15時間焼成して、マンガンの5モル%をクロムで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 ($\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{0.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{1.975}$)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0083】比較例1

炭酸マンガ(球状、粒径10 μm)114.95gをアルミナ製坩堝に入れ、大気中、1150℃で4時間焼成し、冷却した後、得られた塊状物を粉碎し、更に、酸素雰囲気下、800℃で10時間焼成して、三二酸化マンガ粉を得た。この三二酸化マンガン7.89gと水酸化リチウム一水和物4.20g (Li/Mn モル比=1.00)とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、500℃で15時間焼成して、リチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物 (LiMnO_2)を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0084】比較例2

炭酸マンガ（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ） 114.95g をアルミナ製坩堝に入れ、大気中、 1150°C 4時間焼成し、冷却した後、塊状物を粉碎し、更に、酸素雰囲気下、 800°C で10時間焼成して、三酸化マンガ粉を得た。この三酸化マンガ 7.89g と水酸化リチウム水和物 4.20g （ Li/Mn モル比 $=1.00$ ）とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、 650°C で15時間焼成して、リチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物（ LiMnO_2 ）を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。このように得られた粒子状組成物のX線回折チャートを図3に示す。

【0085】比較例3

炭酸マンガ（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ） 111.50g と硫酸コバルト七水和物 8.43g （ $\text{Co}/(\text{Mn}+\text{Co})$ モル比 $=0.03$ ）とを用いて、実施例1と同様にして、コバルト3モル%を固溶した三酸化マンガを得た。このコバルト固溶三酸化マンガ 7.91g と水酸化リチウム水和物 4.20g （ $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Co})$ モル比 $=1.00$ ）とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、 650°C で15時間焼成して、マンガの3モル%をコバルトで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物（ $\text{LiMn}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_{1.985}$ ）を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0086】比較例4

炭酸マンガ（球状、粒径 $10\mu\text{m}$ ） 111.50g と硝酸鉄九水和物 12.12g （ $\text{Fe}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ モル比 $=0.03$ ）とを用いて、実施例1と同様にして、鉄3モ

ル%を固溶した三酸化マンガを得た。この鉄固溶三酸化マンガ 7.90g と水酸化リチウム水和物 4.20g （ $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe})$ モル比 $=1.00$ ）とを乳鉢に入れ、均一に混合した後、窒素雰囲気下、 650°C で15時間焼成して、マンガの3モル%をFeで置換したリチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物（ $\text{LiMn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$ ）を得た。この生成物をサンプルミルで約20秒間粉碎して、二次粒子同士の凝集を解いた。

【0087】（リチウムマンガ複合酸化物粒子状組成物の結晶相、強度比R、タップ密度、比表面積及びSEM平均粒径の評価）上記実施例1～18及び比較例1～4において得られたリチウムマンガ複合酸化物のそれぞれについて、複合酸化物における置換元素種とそれによるマンガの置換量、リチウム量論比及び焼成温度を表1に示す。また、上記実施例1～18及び比較例1～4において得られたリチウムマンガ複合酸化物のそれぞれについて、X線回折による結晶相、強度比R（I（斜方晶）/I（正方晶型））、タップ密度、比表面積及びSEM平均粒径を表2に示す。

【0088】結晶相は、粉末X線回折装置（理学電機（株）製RAD 2C、ターゲットCuK α ）を用いて同定した。強度比R（I（斜方晶）/I（正方晶型））は、X線回折において、斜方晶の LiMnO_2 （JCPDSカードNo. 35-0749）の（010）面の強度/正方晶型の $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ （JCPDSカードNo. 38-0299）の（101）面の強度の比から求めた。

【0089】

【表1】

21

22

	M元素	置換量 (%)	N元素	置換量 (%)	L i 量論比	焼成温度 (℃)
実施例 1	A l	5	-	-	1.00	500
実施例 2	C r	5	-	-	1.00	500
実施例 3	C r	3	-	-	1.00	650
実施例 4	C r	5	-	-	1.00	650
実施例 5	C r	10	-	-	1.00	650
実施例 6	C r	20	-	-	1.00	650
実施例 7	C r	5	-	-	1.00	800
実施例 8	C r	5	F e	3	1.00	650
実施例 9	C r	5	F e	10	1.00	650
実施例 10	C r	5	F e	20	1.00	650
実施例 11	C r	5	C o	3	1.00	650
実施例 12	C r	5	V	3	1.00	650
実施例 13	C r	5	C u	3	1.00	650
実施例 14	C r	5	C e	3	1.00	650
実施例 15	C r	5	-	-	1.00	500
	A l	3				
実施例 16	C r	5	F e	3	1.00	650
			C o	3		
実施例 17	C r	5	-	-	1.05	650
実施例 18	C r	5	-	-	0.95	650
比較例 1	-	-	-	-	1.00	500
比較例 2	-	-	-	-	1.00	650
比較例 3	-	-	C o	3	1.00	650
比較例 4	-	-	F e	3	1.00	650

【0090】

* * 【表2】

23

24

	XRD結晶相	強度比R	タップ密度 (g/cc)	比表面積 (m^2/g)	SEM粒径 (μm)
実施例 1	正方晶型+斜方晶	18/100	1.76	0.24	12.5
実施例 2	正方晶型+斜方晶	7/100	2.05	0.40	13.3
実施例 3	正方晶型+斜方晶	21/100	1.84	0.43	13.1
実施例 4	正方晶型+斜方晶	6/100	2.01	0.30	13.7
実施例 5	正方晶型+斜方晶	5/100	1.87	0.39	13.3
実施例 6	正方晶型+斜方晶	2/100	1.93	0.36	13.5
実施例 7	正方晶型	0/100	2.11	0.34	12.8
実施例 8	正方晶型	0/100	1.82	0.38	12.6
実施例 9	正方晶型+斜方晶	2/100	1.79	0.34	12.9
実施例 10	正方晶型	0/100	1.75	0.48	12.9
実施例 11	正方晶型+斜方晶	2/100	1.83	0.30	12.6
実施例 12	正方晶型	0/100	2.00	0.31	29.9
実施例 13	正方晶型	0/100	1.62	0.51	7.6
実施例 14	正方晶型	0/100	1.81	0.48	35.7
実施例 15	正方晶型+斜方晶	2/100	1.82	0.31	12.8
実施例 16	正方晶型	0/100	1.80	0.38	13.0
実施例 17	正方晶型	0/100	1.89	0.76	12.4
実施例 18	正方晶型+斜方晶	11/100	1.92	0.30	12.9
比較例 1	斜方晶	100/0	1.79	0.69	11.8
比較例 2	斜方晶	100/0	1.85	0.87	12.2
比較例 3	斜方晶+正方晶型	100/3	1.76	0.62	12.5
比較例 4	斜方晶	100/0	1.73	0.41	12.5

【0091】(リチウムイオン二次電池の調製とその特性の評価)

実施例 19

上記実施例4、11及び比較例2において得られたリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物のそれぞれをリチウムイオン二次電池の正極活物質として用いて、試験用リチウムイオン二次電池を調製して、電池特性の評価を行なった。

【0092】試験用リチウムイオン二次電池は次のようにして調製した。即ち、それぞれの活物質とアセチレンブラック(導電剤)とポリテトラフルオロエチレン(結着剤)を乳鉢で均一に混合した。これを加圧プレスにて直径16mmに型抜きし、真空乾燥して、正極とした。密閉加圧型セルに正極とセパレーター(ポリプロピレン製膜、商品名セルガード)、負極材のリチウム箔、電解液として1M濃度の過塩素酸リチウム(LiClO_4)をEC/DMC(1:1)に溶解した液を封入して、充放電試験用の電池を調製した。

【0093】このようにして調製したそれぞれの電池について充放電試験を行なった。充放電条件は、電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、カットオフ電圧は、上限4.3V～下限2.0Vとした。

【0094】電池の初期放電容量を図4に示す。実施例*50

*4(クロム置換)と実施例11(クロムとコバルト置換)による複合酸化物を正極活物質とした電池は、その初期放電容量が大幅に改善されている。

【0095】充放電サイクルに伴う放電容量の推移を図5に示す。前記実施例4と実施例11で得られた粒子状組成物を正極活物質として用いた電池によれば、30サイクル後においても、初期容量と殆ど変わらない高い放電容量を保持している。

【0096】このように、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、リチウムイオン二次電池用正極活物質としてすぐれた特性を有する。

【0097】

【発明の効果】以上のように、本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、前記一般式(1)で表わされ、晶系が正方晶型である複合酸化物からなるか、又は晶系が正方晶型である複合酸化物と晶系が斜方晶である複合酸化物との混合物からなり、X線回折におけるI(斜方晶)/I(正方晶型)にて定義される強度比Rが0～0.3の範囲にある。かくして、このようなリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物は、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、高エネルギー密度を有し、充放電容量が高く、しかも、サイクル特性にすぐれるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組

成物を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】は、リチウムイオン二次電池の一例を示す断面図である。

【図2】は、実施例4において得られた本発明によるリチウムマンガン複合酸化物粒子状組成物の走査電子顕微鏡写真である。

【図3】は、実施例4、実施例11及び比較例2において得られた粒子状組成物のそれぞれX線回折チャートである。

【図4】は、実施例4、実施例11及び比較例2におい

て得られた粒子状組成物をそれぞれ正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池における初期放電曲線である。

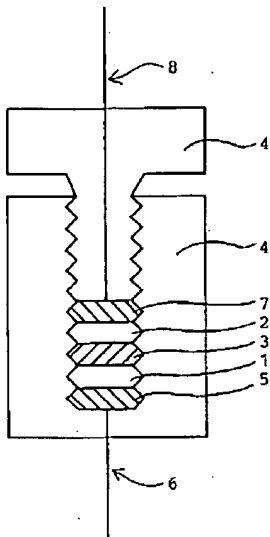
【図5】は、実施例4、実施例11及び比較例2において得られた粒子状組成物を正極活物質として用いたリチウムイオン二次電池におけるサイクル毎の放電容量を示す曲線である。

【符号の説明】

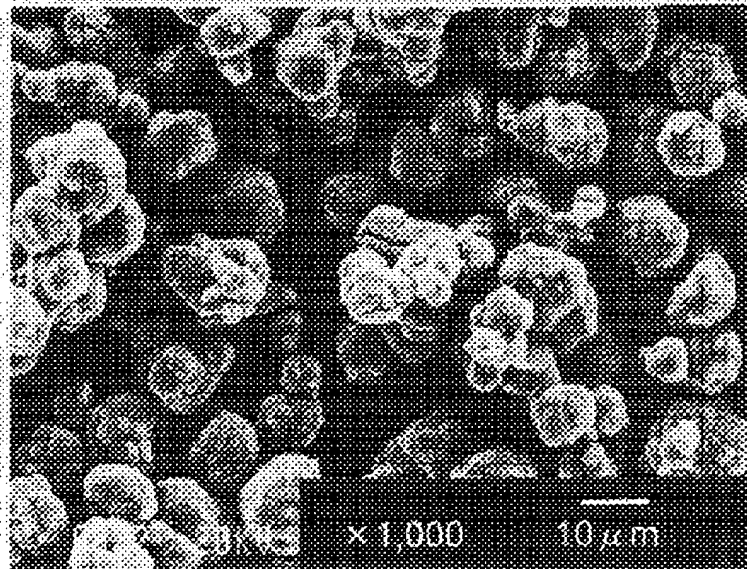
1…正極、2…負極、3…セパレータ、4…電池容器、

5…正極集電体、6…正極用リード線、7…負極集電体、8…負極用リード線。

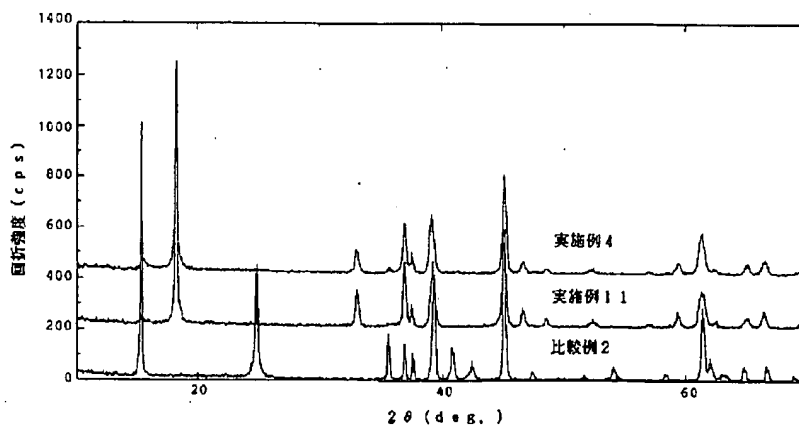
【図1】



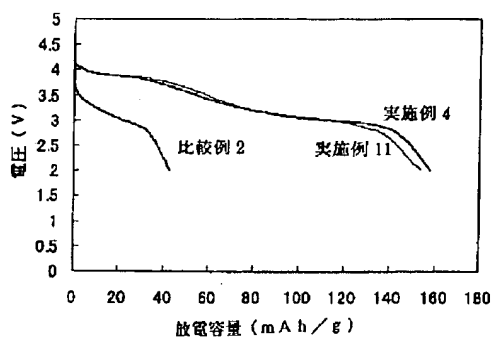
【図2】



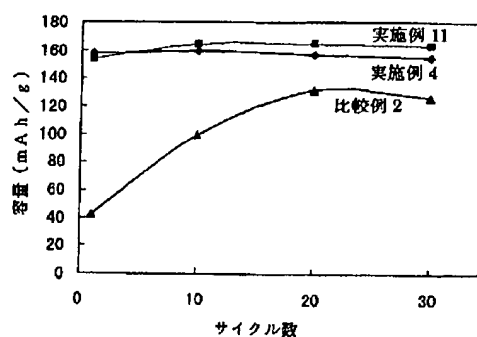
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

テーマコード(参考)

Z

(72)発明者 矢野 誠一

大阪府堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業
株式会社内

Fターム(参考) 4G002 AA07 AA08 AA09 AA10 AA12

AB01 AE05

4G048 AA04 AA05 AB01 AB05 AC06

AD04 AD06 AE05 AE07

5H003 AA02 AA04 BA01 BA03 BB05

BC01 BC06 BD00 BD02 BD05

5H014 AA02 BB01 BB06 EE10 HH02

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL12

AM03 AM04 AM07 CJ02 CJ08

CJ28 HJ07 HJ13